Ueber
β- und γ-Aethoxybutylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen
öffentlich zu verteidigen

am 30. Januar 1895

von

Samuel Bookman

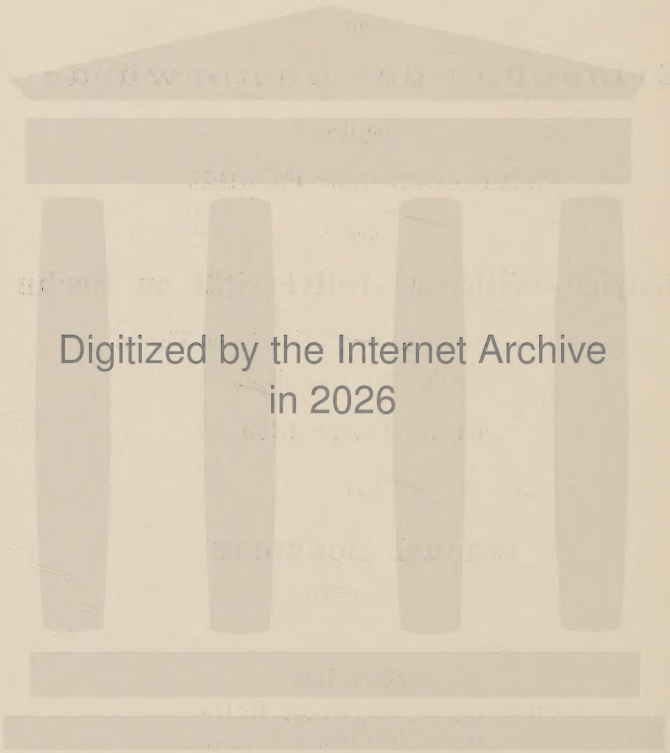
aus New-York.

Opponenten:

Herr Dr. rer. nat. Franz Müller.
» Dd. phil. Hermann Künne.
» cand. phil. Karl v. Hirsch.

Berlin 1895.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstr. 45-46.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0144

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Im Jahre 1888 gelang es Gabriel, das von Wurtz entdeckte β-Oxäthylamin in der Weise zu erhalten, dass er durch Wechselwirkung von Aethylenbromid und Phtalimidkalium das Bromäthylphtalimid darstellte und mit verdünnter Schwefelsäure spaltete [1]).

In der gleichen Weise müsste aus Tetramethylenbromid das δ-Oxybutylamin zu gewinnen sein. Da jedoch dieses Bromid nach Gustavson und Demjanoff [2]) nur schwierig herzustellen ist, so wurde folgender Weg eingeschlagen [3]).

Man bereitete das Chlorderivat

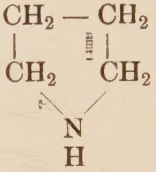
$$Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

durch Abspaltung von Phenol aus dem δ-Phenoxybutylamin, welches aus γ-Phenoxybutyronitril und Phenolnatrium dargestellt war

$$C_6H_5OCH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2 + HCl$$
$$= C_6H_5 . OH + Cl . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2.$$

[1]) Berichte 1888, Bd. XI, 1., S. 566, 569.
[2]) Journal f. prakt. Chemie, Bd. 39, S. 542.
[3]) Berichte 1891, Bd. XXIV, 3, S. 3231.

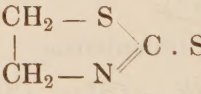
Durch Behandeln mit Kalilauge wird aus der NH_2-Gruppe und der CH_2Cl-Gruppe Salzsäure abgespalten, und es entsteht unter Ringschliessung Pyrrolidin:



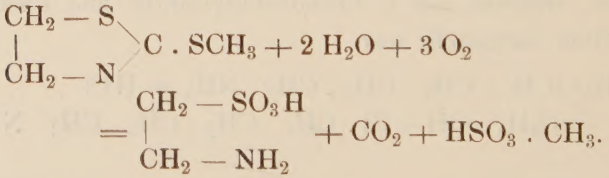
In der nachfolgenden Arbeit, welche auf die Veranlassung des Herrn Prof. Dr. S. Gabriel unternommen wurde, beschreibe ich die von mir erhaltenen korrespondierenden β-substituierten *n*-Butylamine, welche allerdings auf einem, von dem oben beschriebenen, verschiedenen Wege gewonnen worden sind.

Im Anschlusse daran habe ich aus der erhaltenen β-halogenisierten Base der vierten Reihe die entsprechenden Thiazoline und Oxazoline dargestellt, in derselben Weise, wie sie bei den niederen Homologen bereits früher gewonnen wurden.

Gabriel und Lauer [1]) liessen nämlich auf β-Bromäthylamin Schwefelkohlenstoff einwirken. Das erhaltene Thiazolin besitzt die Konstitution:



Das methylierte Thiazolin geht [2]) durch Oxydation mit Bromwasser in Taurin über, gemäss der Gleichung:



[1]) Berichte 1890, Bd. XXIII, 1., S. 91.

[2]) Gabriel in Berichte 1889, Bd. XX, 1., S. 1142.

Ein Oxazolin erhielten Gabriel und Heymann [1]) aus β-Bromäthylamin:

$$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH_2 + C_6H_5COCl$$
$$CH_2Br$$
$$|$$
$$CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5 + HCl;$$

das gebildete β-Bromäthylbenzamid geht unter Austritt von Bromwasserstoff in

$$\begin{matrix} CH_2 - O \\ | \qquad \diagdown \\ CH_2 - N \end{matrix} C \cdot C_6H_5$$

μ-Phenyloxazolin über.

Zum Schluss erwähne ich noch einige Versuche, welche in der Absicht angestellt worden sind, einige neue γ-substituierte Derivate des n-Butylamins zu bereiten. Die betreffenden Versuche sind aber abgebrochen worden, da Herr Luchmann im hiesigen Laboratorium auf einem bequemeren Wege zu diesen Verbindungen gelangt ist.

[1]) Berichte 1890, Bd. XXIII, 2., S. 2493.

Experimenteller Teil.

Darstellung des β-Aethoxybutylamins und Di-β-Aethoxybutylamins aus Aethylchloräther.

Trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, die Phtalylverbindung des β-äthoxylierten Butylamins

$$C_8H_4O_2 : N . CH_2 . \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} . CH_2 . CH_3$$

aus Aethylchloräther

$$ClCH_2 . \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} . CH_2 . CH_3$$

nach der Methode von Gabriel [1]), welche auch von seinen Schülern vielfach mit Erfolg behufs Darstellung primärer Amine angewandt worden ist, zu gewinnen.

Nachfolgend gebe ich die Beschreibung meiner Versuche.

1. Es wurden 3 g Aethylchloräther mit 3 g Phtalimidkalium bei 100° drei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und, als die Reaktion nicht eingetreten war, nochmals fünf Stunden auf derselben Temperatur erhalten. Aber auch jetzt war der Röhreninhalt unverändert geblieben.

[1]) Berichte 1888, Bd. XXI, 1., S. 569.

2. Dieselben Quantitäten wurden drei und sodann fünf Stunden lang bei 150—180° in der gleichen Weise behandelt, es fand ebenfalls keine Reaktion statt.

3. Dasselbe Gemisch wurde drei und sodann fünf Stunden lang auf 200° erhitzt. Jetzt hatten sich theer- und ölartige Massen gebildet, aus denen jedoch keine fassbaren Produkte zu erzielen waren.

Die Erfolglosigkeit dieser Versuche musste überraschen, da nach den bisher vorliegenden Beobachtungen das Phtalimid-Kalium mit sämtlichen Halogenderivaten, welche das Halogen primär gebunden enthalten, mehr und minder glatt sich umgesetzt hatte.

Ich versuchte nunmehr — und zwar mit Erfolg — den Aethylchloräther direkt mit Ammoniak unter Druck umzusetzen.

Zur Darstellung des Aethylchloräthers habe ich die von Lieben[1]) vorgeschlagene Methode benutzt. Es wurden jedesmal 50 g Zinkäthyl (1 Mol.) in absoluten Aether (ca. 50 ccm) gegossen und hernach aus einem Tropftrichter (116.25 g) die berechnete Menge Dichloräther (2 Mol.) sehr langsam einfliessen gelassen.

Die eintretende Reaktion war innerhalb der ersten Stunde äusserst heftig, sodass stark gekühlt werden musste; später konnte die Kühlung unterbleiben und der Dichloräther schneller hinzugefügt werden.

Innerhalb der ersten Stunde war ungefähr ein Drittel des Dichloräthers verbraucht worden, und es hatte sich die Flüssigkeit nur sehr schwach gelb gefärbt. In $1^3/_4$ Stunden war die Reaktion vollendet und nach zweistündigem Stehen konnte das Rohmaterial in der von Lieben beschriebenen Weise weiter verarbeitet

[1]) Ann. 123, S. 130, 146, S. 188.

werden. Nach dem Stehenlassen wurde, den Angaben des genannten Autors entgegen, eine Gasentwickelung bei Zusatz von Wasser nicht beobachtet.

Die Bildung des Aethylchloräthers vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} &C_2H_5 \qquad\qquad CH_2Cl - CHCl - OC_2H_5 \\ &C_2H_5 \diagup Zn + \quad CH_2Cl - CHCl - OC_2H_5 \\ &\qquad\qquad CH_2Cl - CH - CH_2 - CH_3 \\ &\qquad\qquad\qquad\quad | \\ &\qquad\qquad\qquad\quad OC_2H_5 \\ &= CH_2Cl - CH - CH_2 - CH_3 + ZnCl_2. \\ &\qquad\qquad\qquad\quad | \\ &\qquad\qquad\qquad\quad OC_2H_5 \end{aligned}$$

Ich gebe hier meine Erfahrungen bei der Darstellung des Aethylchloräthers in grösserem Maassstabe.

Insgesamt wurden von mir über 600 g Zinkäthyl in Röhren von je 20 und 50 g Inhalt verarbeitet, und es ergab sich dabei, dass Röhren, welche die grössere Menge, 50 g, enthalten, am leichtesten und besten zu handhaben sind.

Die Entleerung der Röhren geschah in einem grossen, zuvor mit Kohlensäure gefüllten irdenen Topfe. In diesen Topf stellte ich den 1 l-Rundkolben, der für die Ausführung der Reaktion benutzt werden sollte und zuvor, wie gesagt, mit Kohlensäure gefüllt worden war, dann brach ich die Spitze des mit dem Zinkäthyl gefüllten Rohres ab. Es darf nicht versäumt werden, das Rohr unterhalb der Spitze in seinem breitern Teile vorher anzufeilen, da dasselbe sonst leicht seiner Länge nach springt und man Gefahr läuft, den Inhalt zu verschütten, während ein vorangegangenes Ritzen mit der Feile ein glattes Abspringen der Spitze zuwege bringt,

so dass man die Flüssigkeit ohne Verlust in den Kolben überführen kann.

Der Apparat, welchen ich zur Ausführung der Reaktion benutzt habe, ist wie folgt eingerichtet. Der erwähnte Rundkolben wird nach dem Einfüllen des Zinkäthyls und Aethers mittels eines dreifach durchbohrten Korks geschlossen. Durch diesen Kork führen die Zu- und Ableitungsröhren für die Kohlensäure, welche man aus einem Kippschen Apparat entwickelt und mit Schwefelsäure trocknet; durch die dritte Bohrung des Pfropfens wird ein ziemlich grosser Tropftrichter (von ca. $^1/_4$ l Inhalt) eingeführt; er muss geräumig sein, da der darin enthaltene Dichloräther beim Schütteln des Kolbens sonst leicht hinausgeschleudert wird.

Betreffs der weiteren Bearbeitung entnehme ich aus der Arbeit von Lieben [1]) das folgende:

»Dann werden die beiden Schichten getrennt und die leichtere Oelschicht noch mit Wasser gewaschen. Die wässerige Schicht stellt eine Chlorzinklösung dar. Aus dem gewaschenen Rohprodukt wird nun zunächst durch fraktionierte Destillation der Aether abdestilliert und dann der Rückstand in einem mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler verbundenen Kolben mit ziemlich concentrierter *wässeriger* Kalilösung durch mindestens 6 Stunden gekocht. Die Behandlung mit Kali hat lediglich den Zweck, etwa noch vorhandenen Dichloräther zu zerstören. . . . Nach dem Sieden mit Kalilauge findet man in dem Kolben zwei dunkel gefärbte Schichten über einander gelagert. Man destilliert ab ohne sie zu trennen, und wechselt nur von Zeit zu Zeit die Vorlage. Man erhält Destillate, die stets aus zwei Schichten bestehen. In den ersten Fraktionen bildet das Wasser die schwerere

[1]) Ann. 146, 190.

untere Schicht, in den letzten ist es umgekehrt. Man hat daher als Produkt der Reaktion wenigstens zwei Substanzen bekommen, die sich durch ihren Geruch nicht minder wie durch ihr spezifisches Gewicht von einander unterscheiden. Diejenige, die den niedrigeren Siedepunkt besitzt und zugleich leichter ist als Wasser, d. i. der Aethylchloräther, ist in bei weitem reichlicherer Menge vorhanden als die zweite spezifisch schwerere Substanz. — Der rohe Aethylchloräther, der noch einerseits mit etwas Aether, andererseits mit der erwähnten höher siedenden Substanz verunreinigt ist, auch wohl etwas Alkohol enthalten kann, der durch Einwirkung des Kali's auf Bichloräther entsteht, wird vom Wasser, auf dem er schwimmt, getrennt, nochmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, endlich der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Fraktion, die schliesslich von 138—144° übergeht, stellt ziemlich reinen Aethylchloräther dar.«

Nach dem Behandeln mit Kali wird nach Lieben direkt destilliert, ich habe es vorgezogen, Wasserdampf hindurchzublasen, weil beim direkten Destillieren (ohne Wasserdampf) die Flüssigkeit stark zu stossen beginnt, sodass man Gefahr läuft, durch Bruch des Kolben das mühsam erhaltene Produkt zu verlieren.

Der aus dem wässerigen Destillat mit Aether ausgezogene Aethylchloräther vom Siedepunkt 141° betrug 58 pCt. der theoretisch berechneten Menge, d. h. 242 g aus 200 g Zinkäthyl und 465 g Dichloräther.

Bezüglich der in Arbeit genommenen Mengen will ich bemerken, dass je 50 g Zinkäthyl mit Dichloräther angesetzt wurden, und das Produkt nach Vollendung der Reaktion, wie oben angegeben, mit Wasser versetzt wurde.

Das Material von je 4 derartigen Operationen ward in der erwähnten Weise zusammen weiter behandelt.

Den erhaltenen Aethylchloräther erhitzte man mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf verschiedene Temperaturen, um die Bedingungen der besten Ausbeute von primärem Amin zu ermitteln. Bei 120° war etwa die Hälfte des Aethylchloräthers umgewandelt, und zwar hatte sich hauptsächlich das primäre Amin und nur sehr wenig sekundäres gebildet; bei 140° war die Gesamtmenge etwa ebenso gross wie zuvor, aber eine grössere Menge der sekundären Base entstanden; will man daher die sekundäre Base erhalten, so empfiehlt es sich, bei höherer Temperatur zu arbeiten.

Die Bildung beider Amine geschieht nach der allgemeinen Reaktion von Hofmann gemäss der Gleichung:

I. $CH_3 - CH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_2Cl + 2\,NH_3 = CH_3 - CH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_2 - NH_2 + NH_4Cl.$

II. $CH_3 - CH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_2 - NH_2 + CH_3 - CH(OC_2H_5) - CH - CH_3Cl + NH_3 = \begin{matrix} CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 \\ CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} NH + NH_4Cl.$

Die Anwesenheit der tertiären oder quaternären Base habe ich bis jetzt nicht feststellen können.

Die Ausführung des Versuchs geschah in der Weise, dass ich den Aethylchloräther in Portionen von je 15 g mit 75 ccm bei 15° mit trockenem Ammoniak-

gas gesättigtem absoluten Alkohol im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang bei 140° erhitzte.

Beim Erhitzen über 150° trat eine stark dunkelbraune Färbung ein, und bei noch höherer Temperatur ergab sich eine Bildung von Teer, verbunden mit Abnahme der Ausbeute, vermutlich infolge einer Zersetzung der primären Base.

Die Reaktion war beendet, wenn das Rohr einen starken Bodensatz von Salmiak zeigte.

Zur Trennung der beiden Basen habe ich mich der folgenden Methode bedient.

Der Röhreninhalt wurde mit concentrierter Salzsäure neutralisiert, nach dem Abkühlen der gebildete Salmiak abfiltriert und mit absolutem Alkohol mehrmals gewaschen. Das Filtrat wurde dann mit Dampf destilliert, wobei Alkohol und der unveränderte Aethylchloräther in das Destillat (A) übergingen; die salzsauren Basen blieben im Rückstande (B) in wässeriger Lösung zurück.

Zu dieser Lösung wurde Kalilauge im Ueberschuss zugesetzt, die freien Basen wurden mit Dampf abdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen, dann wurde die Lösung der salzsauren Salze auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und zur vollständigen Entfernung von noch vorhandenem Salmiak mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung enthält nunmehr nur noch die salzsauren Salze. Sie wurde darauf nach Abdestillieren des Alkohols im Scheidetrichter mit Kalilauge versetzt; die Basen hoben sich als Oelschicht an die Oberfläche, wurden mit festem Kali getrocknet und dann fraktioniert.

Nach dreimaligem Fraktionieren erhielt ich, abgesehen von Zwischenfraktionen, die Anteile 139—141°

und 228—231°, welche fast rein primäres resp. sekundäres Amin darstellten.

Die letzten Reste der Basen wurden der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entzogen.

Der unveränderte Aethylchloräther wurde aus der alkoholischen Lösung (A) zurückgewonnen, indem dieselbe mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt wurde.

Nach dem Destillieren und Fraktionieren konnte der zurückgewonnene Aethylchloräther von neuem gebraucht werden. Auf diese Weise trat fast kein Materialverlust ein, und infolge der vollständigen Aufarbeitung des wiedergewonnenen Aethylchloräthers gab das Ausgangsmaterial im Ganzen etwa 45 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute, nämlich etwa 40 g primärer und etwa ebensoviel sekundärer Base aus 225 g Aethylchloräther.

I. β-Aethoxybutylamin,

$$CH_3 - CH_2 - CH(OC_2H_5) - CH_2 - NH_2$$

Die als primäre Base angesprochene Flüssigkeit zeigte ein specifisches Gewicht von 0.8505 bei 16° und ein starkes Lichtbrechungsvermögen, stark basische Eigenschaften und einen an Pyridin erinnernden Geruch. In destilliertem Wasser ist sie nicht ganz unlöslich, weniger löslich in verdünnter Kali- und Natronlauge. Sie absorbiert sehr begierig die Kohlensäure der Luft; aus diesem Grunde wurde von der Analyse der freien Base Abstand genommen.

Das Pikrat erhält man, wenn die konzentrierte wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit $^1/_{10}$ normal-Natriumpikratlösung versetzt wird: nach längerem Stehen

fällt es in feinen citronengelben Nadeln aus. Mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert zeigte dieses Salz den Schmelzpunkt von 156°.

Bei der Analyse ergaben sich die folgenden auf die Formel

$$C_6H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$$

stimmenden Zahlen:

I. 0.227 g Substanz lieferten 0.3500 g CO_2 und 0.110 g H_2O.

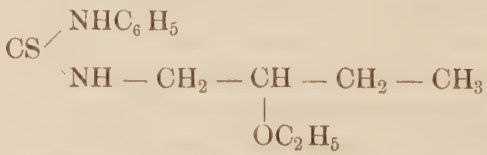
II. 0.123 g gaben 17.4 ccm Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 20° Lufttemperatur.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.62	42.05	—	pCt.
H	5.20	5.35	—	»
N	16.18	—	16.28	»

Das oben angewandte salzsaure Salz wurde in der Weise dargestellt, dass man die freie Aethoxybase mit Salzsäure neutralisierte und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eindampfte; es krystallisiert in schönen weissen Tafeln, welche sehr leicht zerfliessen.

Das Chlorplatinat der Base liess wegen zu grosser Löslichkeit sich nicht rein gewinnen.

Beim Zusammenbringen mit Phenylsenföl gab die primäre Base unter freiwilliger Erwärmung den γ-Aethoxybutylphenylthioharnstoff,



welcher in glänzenden, weissen Nadeln aus heissem Alkohol krystallisirte und bei 94° schmolz.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen: 0.206 g Substanz gaben 0.0258 g S:

Ber. für $C_{13}N_{20}N_2OS$	Gefunden
S 12.69	12.52 pCt.

1. β-Chlorbutylamin,

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - NH_2$$

Zur Darstellung von β-Chlorbutylamin wurden 2 g β-Aethoxybutylamin mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr eingeschlossen und $2^1/_2$ Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Die Ausbeute war fast quantitativ; ich erhielt nämlich 2.5 salzsaures Salz der chlorirten Base, als ich den Rohrinhalt zur Entfernung der Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft und zur Entfärbung mit Tierkohle behandelt hatte.

Die Reaktion war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - NH_2 + 2\,HCl =$$

β-Aethoxybutylamin;

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - NH_2 + C_2H_5Cl + H_2O$$

β-Chlorbutylamin.

Das salzsaure Salz bestand aus einer wachsartigen, weissen, krystallinischen Masse, und da es sich wegen seiner grossen Neigung, Wasser aufzunehmen, zur Analyse nicht eignete, wurde es mittels $^1/_{10}$ normal-Natriumpikratlösung in ein in hellgelben Krystallen ausschiessendes, bei 142° schmelzendes Pikrat

$$C_4H_8NH_2Cl,\ C_6H_2(NO_2)_3OH$$

verwandelt, welches bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

I. 0.198 g gaben bei 770 mm Barometerstand und 19° Lufttemperatur 28.8 ccm Stickstoff;

II. 0.1955 g gaben 0.259 g CO_2 und 0.076 g H_2O;

III. 0.208 g gaben 0.270 g CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_4O_6Cl$	Gefunden I.	II.	III.	
N	16.59	16.87	—	—	pCt.
C	35.55	—	36.12	35.40	»
H	4.15	—	4.32	—	»

Mit wässerigem Platinchlorid gab die chlorirte Base ein aus heissem Wasser in hübschen, gelben Plättchen kristallisirendes Platinat, welches zufolge der Analyse die Formel besitzt:

$$(C_4H_8ClNH_2)_2H_2PtCl_6.$$

I. 0.2431 g Substanz gaben 0.755 g Pt;

II. 0.2193 g gaben 0.122 g CO_2 und 0.0724 g H_2O;

III. 0.2122 g gaben bei 763 mm Barometerstand und 25° Lufttemperatur 8.8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_8H_{22}N_2Cl_8Pt$	Gefunden I.	II.	III.	
Pt	31.09	31.07	—	—	pCt.
C	15.38	—	15.17	—	»
H	3.53	—	3.67	—	»
N	4.487	—	—	4.484	»

Verhalten der chlorirten Base gegen Alkali.

α-Krotylamin.

Durch Behandeln von β-Bromäthylamin

$$BrCH_2 - CH_2 - NH_2$$

mit Alkali hat Gabriel[1]) Vinylamin

$$CH_2 = CH - NH_2$$

[1]) Berichte 1888, Bd. XXI, 2., S. 2664.

dargestellt. Ich habe auf analogem Wege aus dem vorliegenden Amin ein Krotylamin erhalten.

Es wurden 4.8 g β-Chlor- α-Butylaminchlorhydrat mit 15 ccm einer 33prozentigen wässrigen Kalilauge und 20 ccm Wasser drei Stunden lang bei 100° im Einschlussrohr erhitzt; aus dem Rohrinhalte konnte mit Dampf eine äusserst flüchtige, chlorfreie Base abgeblasen werden. Dieselbe ist, wie erwartet, ungesättigt, denn ihre salzsaure Lösung entfärbt Bromwasser und geht, wenn man sie mit überschüssiger Salzsäure eindampft, unter Anlagerung von HCl in das ursprüngliche chlorirte Butylamin zurück, welches durch Ueberführung in das bei 142° schmelzende Pikrat nachgewiesen wurde.

Da die Ausbeute an ungesättigter Base — sie bildet eine stark ammoniakalische, unter 100° siedende Flüssigkeit — nur sehr gering war, so musste ich mich mit der Analyse des Chlorplatinats begnügen, welches wie folgt bereitet wurde:

Die beim Destilliren des Rohrinhalts entweichende Base wurde in Essigsäure aufgefangen und die Lösung verdampft, wobei ein erstarrendes Acetat hinterblieb, welches bei Zusatz von verdünnter Salzsäure und wässriger 10prozentiger Platinchloridlösung feine mikroskopische Krystalle ergab; sie schmolzen bei 195—196° unter Schwärzung und Zersetzung.

Analyse:

I. 0.166 g Substanz ergaben 0.059 g Pt;
II. 0.1525 g Substanz ergaben 0.055 g Pt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_8H_{20}N_2Cl_6Pt$	I.	II.
Pt	35.21	35.24	35.38

Für die Base kommen angesichts ihrer Bildung aus β-Chlorbutylamin

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - NH_2$$

zwei Formeln in Betracht:

I. $CH_3 - CH = CH - CH_2 - NH_2$,

II. $CH_3 - CH_2 - CH = CH - NH_2$.

Die Base dürfte mit dem von Schindler[1]) aus α-Krotonaldoxim

$$CH_3 - CH = CH - CH = NOH$$

durch Reduktion mit Natriumamalgan dargestellten α-Krotylamin, dessen Pt-Salz ebenfalls bei 197° schmilzt, identisch sein. Gegen Formel II, der zufolge die Base ein Aethylvinylamin sein würde, spricht ausserdem der Umstand, dass sie Bromwasser entfärbt, während Vinylamin diese Fähigkeit nicht besitzt.

Leider hinderte mich der Mangel an Material, die Untersuchung weiterzuführen.

Das Halogen scheint in der chlorirten Base sehr fest gebunden zu sein, wenigstens gelang es mir nicht, mit Rhodankalium, Benzoylchlorid und anderen Reagentien ähnliche Umsetzungen zu bewerkstelligen, wie sie an β-Bromäthylamin von Gabriel beobachtet worden sind. In der Hoffnung, dass das Bromatom leichter beweglich sein würde, habe ich deshalb die entsprechende bromirte Base bereitet.

---

[1]) Monatshefte d. Chem., Bd. XII, S. 416, vgl. auch Berichte 1891, Bd. XXIV, 3., S. 900.

2. β-*Brombutylamin*,

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - NH_2$$

Das β-Aethoxybutylamin wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Bromwasserstoffsäure (1.49 spez. Gew.) im Rohr $3^1/_2$ Stunden lang auf 140—150° erhitzt.

Der Verlauf der Reaktion war folgender:

$$C_4H_8\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,HBr = C_4H_8\begin{matrix}NH_2\\Br\end{matrix} + C_2H_5Br + H_2O.$$

Zur Charakterisirung der bromirten Base wurde der Röhreninhalt, nachdem die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch längeres Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt war, in wässriger Lösung mit Tierkohle entfärbt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Im Rückstande blieb ein weisses, krystallinisches, an der Luft zerfliessendes Salz, das mit $^1/_{10}$ normal-Natriumpikratlösung ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes gelbes Pikrat gab; dieses wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei 150—151° unter Bräunung, es zersetzte sich gegen 210°.

Analyse:

0.194 g Substanz gaben 0.0399 g Br.

Ber. für $C_4H_{10}NBrC_6H_3N_3O_7$	Gefunden
Br 20.99	20.56 pCt.

Es liess sich erwarten, dass die neue Base ähnlich andern halogenisirten primären Aminen sich in Oxazoline und Thiazoline überführen lassen werde.

Verhalten des β-Brombutylamins gegen Benzoylchlorid. Oxazolin.

β-μ-Aethylphenyloxazolin.

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - CH - O \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\quad \rangle C\,C_6H_5 \\ \qquad\quad\;\; CH_2 - N \end{array}$$

Da Gabriel und Heymann[1]) nachgewiesen hatten, dass aus β-Brompropylamin und Benzoylchlorid ein Oxazolin erhalten werden kann, so bemühte ich mich dieselbe Reaktion auszuführen.

Es wurden 2.5 g bromwasserstoffsaures β-Brombutylamin in 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 Molekülen Kali versetzt und mit Benzoylchlorid (1.4 g) so lange geschüttelt, bis keine Oeltropfen mehr zu bemerken waren; es bildete sich eine weisse, teigartige Masse, welche sich nach längerem Stehen am Boden des Gefässes ansammelte und zweifellos aus β-Brombutylbenzamid $C_2H_5 . CHBr . CH_2 . NH . COC_6H_5$ besteht.

Als der Körper nämlich mit Alkali übergossen und dann mit Wasserdampf behandelt wurde, verflüchtigte sich eine ölige Base (ca 1 g), welche durch den stechenden Geruch sich als ein Oxazolin verriet und durch die Analyse ihres Pikrats als

β-μ-Aethylphenyloxazolin

$$\begin{array}{l} C_2H_5 . CH . O \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\quad \rangle C . C_6H_5 \\ \qquad\quad\;\; CH_2 . N \end{array}$$

erkannt wurde.

Das Pikrat scheidet sich in schönen centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 168° aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit 1 prozentiger Pikrinsäure versetzt.

[1]) Berichte 1890, Bd. XXIII, 2., S. 2493.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

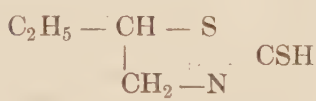
I. 0.1745 g gaben 0.322 g CO_2 und 0.0675 g H_2O;

II. 0.1935 g gaben bei 762 mm Barometerstand und 18° Lufttemperatur 23.4 cmm Stickstoff.

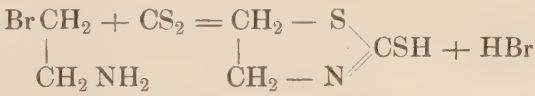
	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.49	50.32	—	pCt.
H	3.96	4.29	—	»
N	13.86	—	14.03	»

Verhalten des β-Brombutylamins gegen Schwefelkohlenstoff.

β-μ-Mercaptoäthylthiazolin,



Gabriel[1]) zeigte, dass β-Bromäthylamin durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in μ-Mercaptothiazolin übergeht nach der Gleichung



Es gelang mir, auf die gleiche Weise zu einem homologen Thiazolin zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde β-Brombutylaminbromhydrat (1.5 g) mit 14 ccm normal-Kalilauge zusammengebracht und zu der gekühlten Lösung Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit; der grösste Teil des Schwefelkohlenstoffs

[1]) Berichte 1889, Bd. XXII, 1, S. 1153.

verschwand, zugleich bildete sich ein weisser Niederschlag, welcher durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht wurde. Nach kurzem Stehen wurde der Alkohol abdestillirt, die heisse, im Kolben verbliebene Lösung filtrirt, eingedampft und dann erkalten gelassen. Es schied sich eine weisse, krystallinische Masse aus.

Die so erhaltene Substanz liess sich angesichts der geringen Menge nicht völlig reinigen, doch zeigen folgende Zahlen:

0.1335 g gaben 0.0597 g S.

Ber. für $C_5H_9S_2N$		Gefunden
S	43.62	44.03 pCt.

dass das erwartete β-μ-Mercaptoäthylthiazolin

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - CH - S \diagdown \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad\;\; \rangle CSH \\ \qquad\quad\;\; CH_2 - N \end{array}$$

erhalten war.

Den Nachweis, dass ich in der That die Mercaptoverbindung in Händen hatte, konnte ich durch den folgenden Versuch erbringen.

β-Aethyltaurin.

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - CH - SO_3H \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; CH_2 - NH_2. \end{array}$$

Bekanntlich gehen, wie Gabriel nachgewiesen hat, die Thiazoline resp. Mercaptothiazoline durch Oxydation mit Bromwasser in Taurine über; das von mir dargestellte Produkt sollte also wie folgt reagiren:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - CH - S \\ \qquad\quad | \qquad\quad \\ \qquad CH_2 - N \end{array} \quad CSH + 2H_2O + 3O_2 =$$

β-μ-Mercaptoäthylthiazolin;

$$\begin{array}{l} C_2H_5 - CH - SO_3H \\ \qquad\quad | \qquad\quad \\ \qquad CH_2 - NH_2 \end{array} \quad + CO_2 + H_2SO_3$$

β-Aethyltaurin.

Ich verfuhr auf die folgende Weise: Es wurden 1.6 g Thiazolin in heissem Wasser gelöst und eine gesättigte Lösung von Brom in kaltem Wasser so lange zugesetzt, bis keine Trübung der Flüssigkeit mehr bemerkbar war, sondern eine dauernd rote Färbung einen Ueberschuss von Brom anzeigte. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade erhitzt, um das gebildete Perbromid zu zerstören und das noch vorhandene Brom zu verjagen.

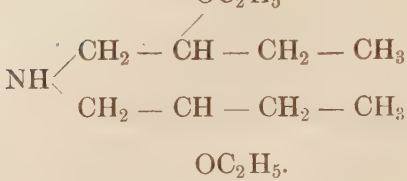
Dann wurde die freie Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Bariumchlorid bis auf Spuren entfernt. Beim Abdampfen hinterblieb ein feines, weisses krystallinisches Pulver, das in Alkohol unlöslich und in heissem wie kaltem Wasser löslich war. Aus letzterem liess es sich durch Zusatz von Alkohol und Aether krystallinisch absondern.

Es zersetzte sich bei 285° und ergab die folgenden Zahlen bei der Analyse:

0.1575 g Substanz lieferten 0.3667 g Schwefelbarium.

Ber. für $C_4H_{11}NSO_3$	Gefunden
S 20.97	21.12 pCt.

II. Di-β-Aethoxybutylamin.



Die Base, deren Gewinnung weiter oben geschildert worden ist, bildet eine wasserhelle, schwach lichtbrechende Flüssigkeit mit einem an Kräuter erinnernden Geruch, siedet konstant bei 230° (760 mm Barometerstand) und hat ein spezifisches Gewicht von 0.87 bei 16°.

Analyse:

I. 0.195 g Substanz gaben bei 754 mm Barometerstand und 22° Lufttemperatur 12.2 ccm Stickstoff.

II. 0.212 g gaben 0.519 g CO_2 und 0.239 g H_2O.

	Berechnet für $NH(C_6H_{13}O)_2$	Gefunden I.	II.
N	6.45	7.06	— pCt.
C	66.36	—	66.76 »
H	12.44	—	12.53 »

Durch Eindampfen mit Salzsäure wurde ein gut krystallisirendes, weisses Salz erhalten, das mit 10prozentiger Goldchloridlösung eine Krystallmasse von feinen orangegelben Nadeln gab. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol zeigten sie den Schmelzpunkt von 113° und ergaben bei der Analyse folgende Werte:

I. 0.2185 g gaben 0.2065 g CO_2 und 0.098 g H_2O;

II. 0.2053 g gaben 0.194 g CO_2 und 0.0985 g H_2O;

III. 0.2904 g gaben 0.1024 g Au.

Berechnet für $NH(C_6H_{13}O)_2HClAuCl_3$		Gefunden I.	II.	III.	
C	25.85	25.78	25.77	—	pCt.
H	5.03	5.23	5.33	—	»
Au	35.37	—	—	35.26	»

Mit 1 prozentiger Pikrinsäurelösung wurden in der Lösung des Chlorhydrats gelbe prismatische Krystalle erzeugt, die sich aus heissem Alkohol umkrystallisieren liessen, in kaltem Wasser schwer löslich waren und bei 83—85° schmolzen.

Zur Bestätigung, dass die Substanz eine sekundäre Base war, führte ich sie in üblicher Weise in das Nitrosamin über, welches ein dickliches Oel darstellte, mit Wasserdampf flüchtig war und bei 259° siedete.

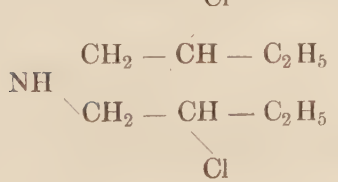
Dieselbe zeigte die Liebermann'sche Reaktion und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.177 g Substanz gaben 0.171 g H_2O und 0.378 g CO_2;

II. 0.2885 g gaben 29.9 ccm Stickstoff bei 748 mm Barometerstand und 18° Lufttemperatur.

Berechnet für $(C_6H_{13}O)_2N.NO$		Gefunden I.	II.	
C	58.54	58.25	—	pCt.
H	10.57	10.73	—	»
N	10.37	—	11.79	»

1. Di-β-Chlorbutylamin.



Man erhitzte 5 g der sekundären Base mit 25 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) $2^1/_2$ Stunden lang im Rohr auf 150—160°; die gebildeten teerigen Nebenprodukte wurden abfiltriert, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Es blieb eine krystallinische Masse zurück, die sich wegen ihrer Hygroskopizität nicht zur Analyse eignete. Dagegen gelang es, ein Goldsalz zu fassen. Man erhält es in rötlichgelben, Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer lösen und bei 170—171° schmelzen. Die Menge reichte leider nur zu einer Analyse aus, welche ergab:

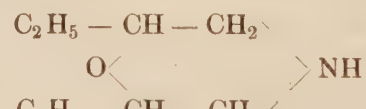
0.236 g Substanz lieferten 0.0865 g Au.

Ber. für $C_8H_{18}NCl_6Au$		Gefunden
Au	36.61	36.65 pCt.

Das salzsaure Salz der chlorierten sekundären Base wurde in ähnlicher Weise, wie dies bei der primären Base geschehen war, mit 15prozentiger Kalilauge im Rohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf 170° erhitzt, in der Hoffnung, zu einer ungesättigten Base, dem Dikrotylamin

$$(CH_3 - CH = CH - CH_2)_2NH$$

oder zu einem substituierten Morpholin



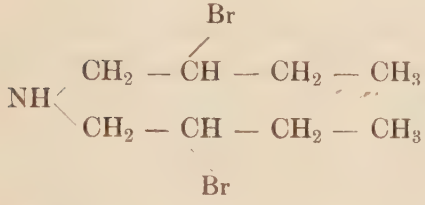
zu gelangen.

Aus dem Röhreninhalt konnte durch Ausziehen mit Aether eine chlorfreie Base erhalten werden; sie entfärbte in saurer Lösung Bromwasser, ist also offen-

bar ungesättigt; leider reichte die vorhandene Menge zur näheren Untersuchung nicht aus.

In der Hoffnung, bei Anwendung einer bromierten Base bessere Resultate zu erzielen, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

2. *Di-β-Brombutylamin.*



Man erhitzt 5 g sekundäres β-Aethoxybutylamin mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49) im zugeschmolzenen Rohr $3^1/_2$ Stunden lang auf 140—150°. Nach dem Abfiltrieren des vorhandenen Teers wird die verdünnte dunkelbraune Flüssigkeit mit Tierkohle gekocht, danach filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft. Es blieb als Rückstand ein weisses, sehr hygroskopisches Salz, welches für die Analyse nicht geeignet schien, ebensowenig gelang es, das Pikrat, welches zwar krystallinisch ausfällt, durch Umkrystallisieren in reinem Zustande zu gewinnen.

Das Produkt wurde daher direkt der folgenden Behandlung unterworfen.

Verhalten gegen Kalilauge.

Es wurden 1.5 g sekundäre bromierte Base als bromwasserstoffsaures Salz mit konzentrierter Kalilauge so lange destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Eine sehr stark riechende, halogenfreie, in

saurer Lösung Bromwasser entfärbende Base war in das Destillat übergegangen. Dasselbe gab mit 1 prozentiger wässeriger Pikrinsäurelösung ein aus heissem Wasser in gelben Prismen krystallisierendes Pikrat, welches bei 172—173° schmolz und sich bei 225° zersetzte.

Analyse:

I. 0.1355 g gaben 0.0655 g N_2O und 0.222 g CO_2;
II. 0.246 g gaben 34.12 ccm Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 20° Lufttemperatur.

	Berechnet für $(C_4H_7)_2NH \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden I.	II.	
C	44.63	44.68	—	pCt.
H	5.01	5.37	—	»
N	15.82	—	16.03	»

Die Substanz besitzt also die Zusammensetzung eines Di-Krotylamins

$$NH\begin{cases} CH_2 - CH = CH - CH_3 \\ CH_2 - CH = CH - CH_3 \end{cases}.$$

Die Ausbeuten waren ebenso wie bei der chlorirten sekundären Base sehr unbefriedigend: aus 5 g des rohen Hydrobromats der dibromierten sekundären Base wurden nur etwa 0.25 g Pikrats gewonnen

γ-Aethoxybutylamin.

Das aus dem Allylchlorid

$$CH_2 = CH - CH_2Cl$$

von Pinner [1]) dargestellte Nitril ist gegen Erwartung nicht Allylcyanid

$$CH_2 = CH - CH_2CN,$$

sondern besitzt die von Kekulé [2]) angegebene Formel

$$CH_3 - CH = CH - CN;$$

sie ist von Lippmann [3]) und Schindler [4]) bestätigt worden.

Bei der oben erwähnten Umsetzung des Allylchlorids mittels alkoholischen Cyankaliums entsteht als Nebenprodukt das sogenannte Allylcyanidalkoholat, welches die OC_2H_5-Gruppe in β-Stellung zu dem Cyan enthält, d. h. die Formel

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CN$$ [5])

besitzt, also als β-Aethoxybutyronitril aufzufassen ist.

Durch Reduktion desselben mit Natrium in alko-

[1]) Pinner, Berichte XII, S. 2056; XVI, S. 153.
[2]) Kekulé, Berichte VI, S. 386.
[3]) Wiener Monatsheft XII, S. 402.
[4]) Wiener Monatsheft XII, S. 413.
[5]) Rinne, Berichte VI, S. 389.

holischer Lösung hat Luchmann[1]) ein γ-Aethoxybutylamin von der Formel

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

erhalten.

Man durfte erwarten, eventuell zu der entsprechenden δ-Aethoxyverbindung

$$\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$$

zu gelangen, wenn man das von Gabriel aus Trimethylenchlorobromid dargestellte γ-Chlorbutyronitril

$$Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN$$

mit Natrium in alkoholischer Lösung behandelte. Die Reaktion hätte sich im Sinne folgender Gleichungen vollziehen können:

$$Cl\,CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN + H_4 + C_2H_5ONa$$
$$= C_2H_5O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2NH_2 + NaCl.$$

Merkwürdigerweise bildete sich statt des δ-Aethoxybutylamins die von Luchmann bereitete γ-Aethoxybase; demnach muss man annehmen, dass sich in erster Linie durch die Wirkung des Natriumäthylats HCl aus dem angewendeten Nitril abgespaltet:

$$Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN + NaOC_2H_5$$
$$= NaCl + C_2H_5OH + CH_2 = CH - CH_2 - CN$$

und dass das so gebildete Krotonnitril im Entstehungszustande die Elemente eines Moleküls C_2H_5OH angelagert hat

$$CH_2 = CH - CH_2 - CN + C_2H_5OH$$
$$= \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 \,.\, CN$$

[1]) Privatmitteilung.

also Allylcyanidäthylalkoholat geliefert hat, welches dann, wie oben gezeigt, der Reduktion zu β-Aethoxybutylamin anheimfällt.

Ein Teil des angewandten chlorierten Nitrils wird durch die Wirkung des Natriums und Alkohols lediglich reduziert, und zwar in der Weise, dass das Halogen durch H ersetzt wird, die Gruppe CN in CH_2NH_2 verwandelt wird.

Darstellung der Base.

Trimethylenchlorobromid wurde nach der Vorschrift von Gabriel [1]) mit alkoholischem Cyankalium in γ-Chorbutyronitril

$$Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CN.$$

verwandelt. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der theoretischen Menge an reinem Nitril vom Siedepunkt 195 —197°.

Zur Reduktion mischt man 15 g γ-Chlorbutyronitril in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit 300 ccm absolutem Alkohol und wirft allmählich 30 g Natrium durch den Kühler ein. Die Flüssigkeit wird, wenn die heftige Reaktion nachlässt, bis zur völligen Lösung des Natriums auf dem Wasserbad erhitzt. Aus dem entstandenen dicken Syrup treibt man die Base und den Alkohol mit Dampf in verdünnte Salzsäure über und dampft die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die aus dem verbliebenen festen Chlorhydrat mit Kalilauge abgeschiedenen Basen werden mit festem Kali getrocknet und sodann fraktioniert, wobei schliesslich zwei Fraktionen erhalten werden, welche zwischen 70—80° resp.

[1]) Berichte XXIII, 1771.

145—155° sieden. Nach nochmaligem Fraktionieren gewinnt man eine bei 76° und eine bei 148° siedende farblose Flüssigkeit.

Die bei 76° siedende Base lieferte mit Salzsäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$ normal-Natriumpikratlösung versetzt gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 147°, welche aus einer geringen Menge heissen Wassers umkrystallisiert werden konnten.

Bei der Analyse ergaben sich die folgenden Werte:

I. 0.218 g Substanz gaben 0.319 g CO_2 und 0.094 g NO.

II. 0.206 g gaben bei 758 mm Barometerstand und 18° Lufttemperatur 33.8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_4H_9NH_2C_6H_3N_3O_7$	Gefunden I.	II.	
C	39.74	39.93	—	pCt.
H	4.64	4.79	—	»
N	18.54	—	18.98	»

Die Zusammensetzung des Pikrats wie der Siedepunkt der Base zeigen, dass *n*-Butylamin vorliegt, dessen Siedepunkt nach Lieben und Rossi [1]) bei 75.5° liegt.

Die bei 148° siedende Flüssigkeit besass stark ammoniakalischen Geruch und bildete mit Salzsäure, Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid sehr leicht lösliche Salze; das Oxalat war jedoch in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel erhielt ich es in weissen kleinen Würfeln von dem Schmelzpunkt 198—200°. Die Analyse brachte jedoch schwankende Zahlen, ich wurde deshalb veranlasst, die freie Base zu analysieren, welche folgende Werte ergab:

[1]) Annalen 185, S. 172.

I. 0.126 g lieferten bei 750.5 mm Barometerstand und 23° Lufttemperatur 14 ccm Stickstoff;
II. 0.224 g lieferten 0.500 g CO_2 und 0.261 g H_2O;
III. 0.215 g lieferten 0.478 g CO_2 und 0.252 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{15}NO$	Gefunden I.	II.	III.	
C	61.54	—	60.88	60.63	pCt.
H	13.02	—	12.95	13.02	»
N	11.97	12.42	—	—	»

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel:

$$C_4H_8\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases}.$$

Die Dampfdichte-Bestimmung nach der Methode von Victor Meyer ergab folgende Werte: 0.1175 g Substanz im Gaszustand verdrängte 23.6 ccm Luft bei 762 mm Barometerstand und 18° Lufttemperatur.

Dampfdichte gefunden 4.194.
» berechnet 4.054.

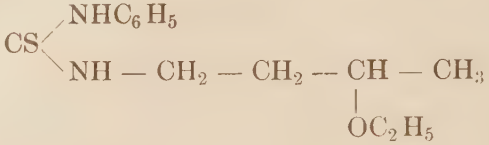
Es lieferte die Base ferner mit verdünnter Salzsäure und 10prozentiger wässeriger Platinchloridlösung ein hellgelbes krystallisiertes Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 190°, dessen Analyse hier folgt:

I. 0.2142 g lieferten 0.0647 g Pt;
II. 0.211 g lieferten 0.0633 g Pt.

	Berechnet für $(C_6H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	
Pt	30.22	30.21	30.00	pCt.

Mit Phenyl-Senföl setzt sich die Base zu dem erwarteten Harnstoff um: als nämlich 1.2 g γ-Aethoxybutylamin in wässeriger Lösung mit 1.2 g Phenyl-Senföl gemischt und geschüttelt wurden, schied sich eine weisse Masse ab, welche nach Umkrystallisation

aus heissem Alkohol weisse glänzende Nadeln von dem Schmelzpunkte 91—92° ergab; sie stellen den γ-Aethoxybutylphenylthioharnstoff dar,



wie folgende Analyse zeigt:

0.217 g Substanz gaben 0.0279 g S.

Ber. für $C_{13}H_{20}N_2OS$	Gefunden
S 12.70	12.85 pCt.

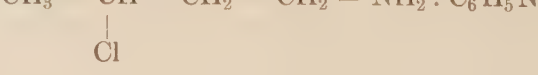
Verhalten gegen Salzsäure.

Durch rauchende Salzsäure lässt sich aus der Aethoxybase das Aethoxyl abspalten. Zu dem Ende erhitzt man 2 g der Base mit 15 ccm concentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) $2^1/_2$ Stunden lang auf 150° im zugeschmolzenen Rohr. Zur Vertreibung der Salzsäure wurde der Rohrinhalt mehrmals mit etwas Wasser auf dem Wasserbade eingedampft. Dann versetzt man die verbliebene hygroskopische Salzmasse mit $^1/_{10}$ normal-Natriumpikratlösung, worauf sich hübsche gelbe Nadeln eines Pikrats vom Schmelzpunkt 147° abscheiden. Nach dem Umkrystallisieren aus warmem Wasser liefert es bei der Analyse folgende Zahlen:

0.202 g Substanz gaben 0.086 g Cl.

Ber. für $C_4H_8\begin{smallmatrix}Cl\\NH_2\end{smallmatrix}C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
Cl 10.55	10.53 pCt.

Der Chlorgehalt stimmt also auf das erwartete γ-chlorierte Butylaminpikrat



Die Eigenschaften des von Luchmann bereiteten γ-Aethoxybutylamin stimmen mit denen der von mir dargestellten Base überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	γ-Aethoxybutylamin aus Allylcyanid-alkoholat (Luchmann) [1]	Aethoxybase aus γ-Chlor-butyronitril (Bookman)
Aethoxybase	Sdp. 145—146	146—148
Platinat	Smp. 192	191
Phenylthioharnstoff	Smp. 91.5	91.5
Pikrat der chlorierten Base	Smp. 146.5	147

Es kann danach als erwiesen gelten, dass diese Aethoxybase auch ein γ-Aethoxybutylamin ist, nach der Formel:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Berlin von Weihnachten 1892 bis Ende 1893 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für seine aufopfernde Geduld und andauernde Unterstützung bei dieser, auf seine Veranlassung unternommenen Arbeit zu danken.

Auch bin ich dem Direktor des I. Chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. Dr. Emil Fischer, für sein bei der Ausführung dieser Arbeit bewiesenes Interesse Dank schuldig.

[1] Privatmitteilung.

Thesen.

I.

Im Glycocoll ist der Stickstoff fünfwertig.

II.

Die Gefährlichkeit eines Trinkwassers kann in den meisten Fällen nicht durch eine chemische Analyse allein festgestellt werden.

III.

Induktionsströme von sehr hoher Wechselzahl üben keinen schädlichen Einfluss auf den menschlichen Körper aus.

Vita.

Natus ego sum Samuel Bookman, die XI. mensis Decembris anni 1869 Novi-Eboraci clarissima in urbe Civitatum Unitarum Americae, patre Jacobo, matre Carolina e gente Mayer. Fidei adscriptus sum mosaicae.

Primis literarum elementis in urbe patria imbutus Columbiam adii, ut studiis chemicis, physicis, mineralogicis aliis operam navarem.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Chandler, Newbery (†), Waller, Egleston, Billings, van Amringe, Rood.

Novem ibi semestribus absolutis ad universitatem Berolinensem me contuli, cui tertium jam annum scholis chemicis physicis, mineralogicis, philosophicis intersum.

Audivi viros doctissimos:

Dilthey, Fischer, Gabriel, de Hofmann (†), Kundt (†), Klein, Paulsen, Sell, Tiemann, Wichelhaus, Biedermann.

Quibus ommnibus de me bene meritis viris gratias ago maximas.